

学校编码: 10384

学号: 200125006

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
硕 士 学 位 论 文

食品中农药残留分析方法的研究与应用

Study and Application of Analytical Method

on Pesticide Residues in Food

刘 勇

指导教师姓名: 林 竹 光

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2004 年 11 月

论文答辩时间: 2004 年 12 月

学位授予日期: 2004 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2004 年 11 月

**Dissertation for Master of Analytical Chemistry**

**Study and Application of Analytical  
Method on Pesticide Residues in Food**

By

Yong Liu

Supervised by

Associate Professor      Zhuguang Lin

College of Chemistry & Chemical Engineering

Xiamen University

November, 2004

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 目 录

摘要 .....	i
Abstract .....	iii
食品中农药残留分析的研究进展 .....	1
食品的安全与农药残留问题 .....	1
农药与农药残留分析试样的分类 .....	2
食品中农药残留分析试样前处理方法的研究进展 .....	2
食品试样的前处理方法 .....	2
提取步骤 .....	3
净化步骤 .....	3
固相萃取法在食品农药残留分析中的应用 .....	3
固相微萃取法在食品农药残留分析中的应用 .....	4
基质固相分散法在食品农药残留分析中的应用 .....	5
微波辅助萃取法在食品农药残留分析中的应用 .....	6
食品中农药残留分析检测技术的研究进展 .....	7
GC 及 GC-MS 在食品农药残留分析中的应用 .....	7
HPLC 及 HPLC-MS 在食品农药残留分析中的应用 .....	8
食品中农药残留分析的发展趋势 .....	9
参考文献 1 .....	11
论文研究目的和内容 .....	15
调试 GC-ECD 与 GC-MS 仪器，确立了最佳的仪器运行条件 .....	17
开展水果蔬菜中拟除虫菊酯农药残留的分析方法研究 .....	17
开展茶叶中有机氯与拟除虫菊酯农药残留的分析方法研究 .....	17
参考文献 2 .....	18

## 仪器参数的优化与选择 21

GC 与 GC-MS 简介 .....	21
GC 原理与仪器结构 .....	21
GC 原理 .....	21
GC 仪器结构 .....	21

GC-MS 原理和仪器结构.....	23
GC-MS 原理.....	23
GC-MS 仪器结构.....	23
GC-ECD 与 GC-MS 实验条件的优化.....	28
GC-ECD 实验条件的优化.....	28
载气的选择与流量的确定.....	28
进样系统实验条件的优化.....	29
分离系统实验条件的优化.....	30
ECD 检测器的参数设定.....	30
GC-MS 实验条件的优化.....	31
色谱条件选择.....	31
质谱调谐.....	31
质谱扫描方式的选择.....	32
离子源的选择与参数优化.....	33
电子倍增器电压的设定.....	37
GC-ECD 与 GC-MS 灵敏度与稳定性考察.....	37
GC-ECD 与 GC-MS 的仪器维护与保养.....	42
农药标准物质谱库的建立与谱图解析.....	44
参考文献 3.....	45

## 水果蔬菜中多种拟除虫菊酯农药残留的分析方法研究.....47

前言.....	47
实验部分.....	48
试剂与药品.....	48
仪器与设备.....	49
分析步骤.....	49
试样的前处理过程.....	49
仪器测定.....	50
结果与讨论.....	51
试样前处理过程条件的选择.....	51

仪器运行条件的选择	53
线性回归方程、相关系数与方法检测限(MDL)	56
方法回收率、精密度和实际样品检测结果	59
小结	61
参考文献 4	62

## 茶叶中多种有机氯和拟除虫菊酯农药残留的分析方法研究 65

前言	65
实验部分	66
试剂与药品	66
仪器与设备	67
分析步骤	67
试样前处理过程	67
仪器测定	68
结果与讨论	69
基体效应产生的原因、影响及改进措施	69
提高前处理的净化效率	72
优化进样技术	72
基体匹配校准曲线法(MC 法)	72
校正函数法	73
试样前处理条件与仪器运行条件的设定	73
试样前处理条件的设定	73
仪器运行条件的设定	75
GC-EI-MS 和 GC-NCI-MS 的线性关系与 MDL	78
GC-NCI-MS 方法的回收率和精密度	82
茶叶试样的分析测定	84
小结	87
参考文献 5	88

# 结语与展望.....91

附录.....	93
---------	----

标准物质 NCI-MS 谱图解析谱.....	93
------------------------	----

英文简称、全称与中文注释对照表.....	102
----------------------	-----

农药中文名称与英文名称对照表.....	104
---------------------	-----

就读研究生期间发表的论文.....	105
-------------------	-----

致谢.....	106
---------	-----

# 摘要

食品质量与安全是决定人类生存质量的重要因素之一，而食品中的农药残留是影响食品安全的突出问题，已经引起广泛的社会关注，成为分析科学领域的热门研究课题之一。本学位论文致力于食品中有机氯与拟除虫菊酯农药残留的分析方法研究与应用，全部内容分为六章。

第一章：综述了食品中农药残留分析方法的进展。重点讨论了固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、基质固相分散(MSPD)与微波辅助萃取(MAE)等试样前处理技术在食品农药残留分析中的应用，同时讨论了气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、气-质联用(GC-MS)及液-质联用(LC-MS)等方法在食品农药残留分析中的应用，最后指出了食品农药残留分析方法的发展趋势。

第二章：阐述了本学位论文的选题设想和研究工作的目的与内容，提出了负化学离子化质谱技术(NCI-MS)应用于食品农药残留分析的必要性与可能性。

第三章：对气相色谱仪、气-质联用仪的运行条件进行调试，优化了气相色谱-电子捕获检测法(GC-ECD)、气相色谱-电子轰击离子化-质谱法(GC-EI-MS)和气相色谱-负化学离子化-质谱法(GC-NCI-MS)三种仪器分析方法的载气流量、色谱柱升温程序、进样口温度及进样方式和检测器温度及电压等参数，使仪器的灵敏度和稳定性处于最佳状态。以 17 种有机氯和拟除虫菊酯农药混合标准溶液( $10\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}\sim 500\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )进行仪器的线性关系、灵敏度和稳定性考察，结果表明 GC-ECD、GC-EI-MS 和 GC-NCI-MS 的线性关系良好，最低检测质量分别为  $0.3\text{pg}\sim 6.2\text{pg}$ 、 $0.3\text{pg}\sim 8.6\text{pg}$  和  $<7.4\text{pg}$ ，以 GC-NCI-MS 的仪器灵敏度最高；相对标准偏差(RSD)分别为  $1.26\%\sim 9.57\%$ 、 $3.22\%\sim 11.99\%$  与  $2.46\%\sim 12.58\%$ ，以 GC-ECD 的仪器稳定性最好；同时考察了离子源温度、反应气气压对 GC-MS 测定结果的影响，结果表明当离子源温度为  $190^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$  之间，反应气输出压力在  $3.5\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，质谱仪真空度显示为  $3.00\times 10^{-3}\text{Pa}$  时，GC-MS 分析灵敏度最高。最后解析了有机氯与拟除虫菊酯农药的 NCI-MS 谱图，确立了各特征离子峰的归属。

第四章：开展了 GC-NCI-MS 应用于水果蔬菜中联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯七种拟除虫菊酯农



药残留同时分析的方法研究。试样以  $V_{\text{正己烷}}/V_{\text{丙酮}}=1/1$  混合溶剂超声提取, Florisil 硅藻土净化,  $\delta$ -BHC 为内标物进行仪器测定。实验证实在试样分析时 GC-ECD 与 GC-EI-MS 都受到试样基体组分的严重干扰, 只有 GC-NCI-MS 仍然保持优越的选择性和灵敏度, 其大部分目标物的方法检测限(MDL)处于  $0.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  甚至更低水平。考察 GC-NCI-MS 方法的加标回收率为 74.6%~108.5%, 相对标准偏差为 10.0%~30.4%, 符合农药残留分析的要求。

第五章: 开展了 GC-NCI-MS 应用于绿茶、红茶、花茶、乌龙茶四大类茶叶中 17 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留的分析方法研究。试样以  $V_{\text{正己烷}}/V_{\text{丙酮}}=1/1$  混合溶剂超声提取, Florisil 硅藻土与中性氧化铝净化, 环氧七氯为内标物进行仪器测定。重点研究了茶叶农药残留分析中的基体效应问题, 采用纯溶剂校准曲线法(SC 法)和基体匹配校准曲线法(MC 法)进行定量分析, 结果表明在这两种校准曲线方法下 GC-EI-MS 与 GC-NCI-MS 的线性关系良好。对于这 17 种有机氯和拟除虫菊酯农药目标物, GC-EI-MS 与 GC-NCI-MS 的 MDL 分别为  $1.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 29.8\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 8.3\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 实验结果证明 GC-NCI-MS 方法的灵敏度优于 GC-EI-MS 方法。GC-NCI-MS 方法在 SC 法下加标回收率为 71.2%~291.0%, RSD 为 3.8%~40.8%, 而在 MC 法下加标回收率降低为 69.5%~128.5%, RSD 为 1.0%~18.5%, 证明 MC 方法能够消除基体效应对分析方法准确度带来的影响。

第六章: 总结了论文的研究工作, 提出以后更深入课题的研究方向。

**关键词:** 食品; 农药残留; 水果蔬菜; 茶叶; 有机氯农药; 拟除虫菊酯农药; GC-ECD; GC-EI-MS; GC-NCI-MS; 基体效应

# Abstract

The quality and safety of food is crucial to human's life. However, the presence of pesticide residue in food is a serious problem that has aroused public concern and become a popular research in analytical science field. This dissertation focused on the study and application of analytical methods on pesticide residue of organochlorine and synthetic pyrethroid in food. The dissertation consists of six chapters.

The first chapter: summarized the current progress of pesticide residues analysis in food, with emphasis on the application of sample pretreatment technology, including solid phase extraction (SPE)、solid phase microextraction (SPME)、matrix solid-phase dispersion(MSPD) and microwave assisted extraction (MAE) , and with the other emphasis on the application of gas chromatography (GC) 、high performance liquid chromatography (HPLC) 、gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) and liquid chromatography-mass spectrometry(LC-MS) in the analysis of pesticide residues in food. Finally pointed out the developing trend of the analytic method on pesticide residue in food.

The second chapter: discussed the idea and plan of this dissertation as well as the aim and content of the research work. It was presented that the possibility and necessity of the application of GC-NCI-MS to the analysis of pesticide residues in food .

The third chapter: In order to guarantee the GC and GC-MS instruments run in the appropriate condition, adjusted and optimized the flow of carrier gas、the temperature program of oven、the temperature of injector 、the injection mode and the temperature and voltage of detector in the three analytical approaches of GC-ECD、GC-EI-MS and GC-NCI-MS. The linearity、sensitivity and stability of the instruments were investigated with mixed standard solution of seventeen organochlorine pesticides and pyrethroids pesticides with concentrations range from  $10\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  to  $500\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ . The results showed that the three analytical methods of GC-ECD、GC-EI-MS and GC-NCI-MS were linear and the lowest detection

qualities were 0.3pg~6.2pg、0.3pg~8.6pg and less than 7.4pg, respectively. Relative standard deviation(RSD) were 1.26%~9.57%、3.22%~11.99% and 2.46%~12.58%. The effects of the temperature of ion source and the pressure of reagent gas on the pattern of MS spectrum and the analytical sensitivity were studied with the result that the ion source temperature was set as 200°C and the reagent gas output pressure as  $3.00 \times 10^{-3}$  Pa. In the end, the NCI-MS spectra of organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides were analysed.

The forth chapter: GC-NCI-MS was applied to the simultaneous determination of seven pyrethroid pesticides (bifenthrin, fenpropathrin, cyhalothrin, permethrin, cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin) in fruits and vegetables. The analytes were extracted with hexane-acetone (1:1,v/v) in an ultrasonic bath and cleaned up on a Florisil column, then were determined with  $\delta$ -BHC as internal standard. In the real world sample analysis, there was too much interference appearing in GC-ECD and GC-EI-MS, only GC-NCI-MS still kept excellent selectivity and sensitivity. The method detection limit (MDL) of GC-NCI-MS was less than  $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  and the average recovery of the seven pyrethroid pesticides were between 74.6% and 108.5% with RSD ranging from 9.85% to 30.36%. The method showed an excellent sensitivity and selectivity for pyrethroid pesticides.

The fifth chapter: GC-NCI-MS was applied to the simultaneous determination of pesticides residues of seventeen organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides ( $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC、 $p$ 、 $p'$ -DDE、 $p$ 、 $p'$ -DDD、 $o$ 、 $p'$ -DDT、 $p$ 、 $p'$ -DDT、bifenthrin、fenpropathrin、cyhalothrin、permethrin、cyfluthrin、cypermethrin、fenvalerate、fluvalinate and deltamethrin) in Chinese tea, including green tea、red tea、flower tea and wulong tea. The analytes were extracted with hexane-acetone (1:1,v/v) in an ultrasonic bath and cleaned up on a Florisil and neutral alumina column, then were determined with heptachlor epoxide as internal standard.

Emphasis was laid on the matrix effects. Both solvent calibration and matrix-matched calibration were applied to quantitative analysis. The MDL of 17

organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides ranged from  $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to  $29.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  for GC-EI-MS and from  $0.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to  $8.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  for GC-NCI-MS. The experiment results demonstrated that the method of GC-NCI-MS was more excellent. Recoveries of 17 pesticides were 71.2%~291.0% with RSD 3.8%~40.8% in the method of solvent calibration at three spiking levels ( $20\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $50\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $200\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), while 69.5%~128.5% with RSD 1.0%~18.5% in the method of matrix-matched calibration. Therefore, the systematic error introduced by matrix effect was removed with matrix-matched calibration method.

The sixth chapter: Summarized the whole work of this dissertation and presented the further research on this topic.

**Keyword:** food, pesticide residue, fruit and vegetable, tea, organochlorine pesticide, pyrethroid pesticide, GC-ECD, GC-EI-MS, GC-NCI-MS, matrix effect

# 食品中农药残留分析的研究进展

## 食品的安全与农药残留问题

社会的进步使人们越来越多地关注人类的生存与健康，科学技术的发展也使人们对食品的质量与安全有更多的了解。“民以食为天”，食品的质量与安全是决定人类生存质量的重要因素之一，不仅关系到公众的健康，而且影响国际食品贸易的发展，甚至还会影响到社会的发展和稳定，因此食品的质量与安全问题已经成为社会学家与科学家共同关注的热点。

食品农药残留是食品安全中突出的问题，现代农业生产中广泛地使用农药，容易使农药残留于食品和生态环境中，成为威胁人类健康和破坏生态环境的隐患。1962 年美国海洋生物学家 Rachel Carson 女士就此撰写的《Silent Spring》一书轰动了美国，美国政府开始重视农药残留问题，国内外学者也在此方面开展了大量的研究工作。

近十年来，随着试样前处理技术的日臻完善和现代仪器分析检测能力的逐步提高，农药残留的分离与分析已成为分析科学领域中最活跃的研究课题之一。

‘农药残留’是指喷施农药后残存于生物体、农副产品和环境中的农药原体、有毒代谢物和杂质的总称，存留的数量称为‘残留量’<sup>[1]</sup>。农药残留在食品中超过一定的浓度后，人或其它动物食用这些食品就会引起急性中毒，或者农药残留在人或其它动物体内经过长期积累，导致慢性中毒，甚至产生致癌、致畸与致突变的三致毒性，这些危害早已为世人瞩目。

我国是个农药生产和使用大国，每年生产 35~42 万吨原药，80~100 万吨制剂，每年使用 25~30 万吨和 150 多种农药<sup>[2]</sup>。施用农药是把“双刃剑”，一方面确保了农业的增产增收，促进了社会经济的繁荣与发展，另一方面由于农药使用、管理与监督的难度大，滥用和误用农药现象客观存在。结果造成农作物的药害、环境污染与农产品农药残留的超标，不仅严重威胁公众的生存与健康，还成为国际食品贸易中他国设置贸易壁垒的重要手段，导致我国

食品出口贸易遭受巨大挫折。

## 农药与农药残留分析试样的分类

迄今为止，世界各国登记注册的农药已超过 1500 多种，其中常用的就有 700 多种。依据防治的对象农药可分为杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂和杀鼠剂等；依据作用的方式农药可分为触杀剂、胃毒剂、熏蒸剂、驱避剂、拒食剂和不育剂等；依据它的来源农药还可分为化学农药、植物农药和微生物农药。其中化学农药主要是以人工合成的有机农药为主，是目前普遍使用的农药品种；按其官能团不同可划分成四大类：有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯农药<sup>[3]</sup>。

如图 1.1 所示，美国 FDA 对农药残留分析的食品试样类型做了比较详细的规定，不同基体的食品试样，需要采用相对应的前处理方法<sup>[4]</sup>。

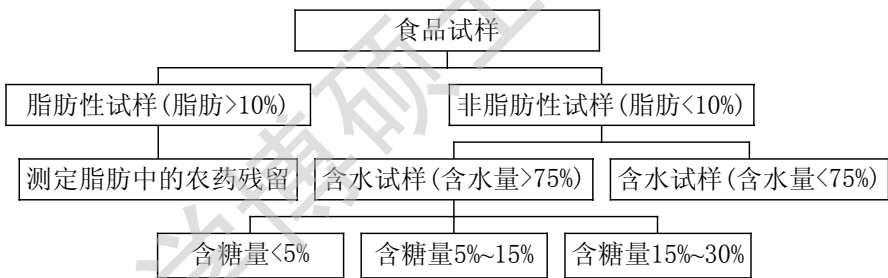


图 1.1 FDA 分析试样类型划分图

## 食品中农药残留分析试样前处理方法的研究进展

### 食品试样的前处理方法

食品试样组成各异且基体复杂，而且农药残留的浓度较低，各农药残留目标物的性质差异大，为了防止试样中的基体组分干扰目标物的检测和污染仪器，要求对食品试样进行前处理；通过前处理过程把目标物从食品基体中分离出来后再进行分析测定。食品试样的前处理过程直接关系到农药残留分析方法的准确度与重现性<sup>[4,5]</sup>。

试样的前处理过程主要包括提取和净化两个步骤：

## 提取步骤

提取步骤就是采用有机溶剂将试样中的农药残留目标物提取分离出来，要求提取剂尽可能选择性地提取目标物而不提取或少提取食品试样中的基体干扰组分。提取步骤的关键是提取剂的选择，提取回收率的大小与分析方法的准确度密切相关。常规的提取方法有索氏提取法、浸渍-振荡法和超声萃取法等。

## 净化步骤

净化步骤就是使提取液中目标物与被同时提取的基体干扰组份分离，其主要依据液-液、液-固、液-气等物理化学作用原理。经典的试样提取方法如索氏提取、液-液萃取(LLE)等，其劳动强度大、消耗时间长且自动化程度低，是分析结果误差的主要来源，成为制约农药残留分析技术发展的‘瓶颈’。因此研究与发展快速、简便、高效的提取与净化技术是农药残留分析领域的前沿课题之一<sup>[6]</sup>。

近年来发展较快的方法主要有：固相萃取法、固相微萃取法、基质固相分散法和微波辅助萃取法等。

## 固相萃取法在食品农药残留分析中的应用

固相萃取法(SPE)是一种非常重要的提取与净化方法，它可以将痕量目标物从提取液中富集起来，而有利于准确地进行分析检测<sup>[7]</sup>。SPE 是根据化合物的极性差异来实现分离目的，首先选择适当极性的固定相装入净化柱，将试样的提取液流过净化柱，使提取液中各组分选择性地吸附在固定相上，然后再用有机溶剂进行洗脱，从而达到目标物与干扰组分分离的目的。常用的正相净化柱的固定相是硅酸镁、氧化铝和硅胶等，反相净化柱的固定相是  $C_{18}$ 、氰基(CN)键合相等。

与传统的 LLE 相比，SPE 具有目标物的回收率高、有效分离干扰组分和操作简便等优点<sup>[8]</sup>，因而在农药残留分析试样的前处理过程，特别是在高脂肪与高蛋白质含量试样中多种农药残留目标物的分离、提取、净化及浓缩方面得到了广泛应用。但是 SPE 一般采用一次性净化柱，分析费用较高。

Rodriguez 利用 SPE 与毛细管胶束-电动色谱联用技术同时测定了水果蔬菜中 8 种杀菌剂的农药残留<sup>[9]</sup>，其加标回收率为 30%~105%。Schenck 等用 C<sub>18</sub> 键合相和 Florisil 硅藻土双柱串联，对鸡蛋的乙腈提取液进行净化，再以气相色谱-电子捕获检测法/火焰光度检测法(GC-ECD/FPD)测定了有机氯及有机磷农药残留<sup>[10]</sup>，可减少 90%的溶剂消耗和 85%的废液处理。Jimenez 等采用类似 SPE 的方法，以气相色谱-电子捕获检测法/氮磷检测法(GC-ECD/NPD)测定了葡萄酒中对硫磷等几种农药残留量<sup>[11]</sup>。刘长武等采用氨基 SPE 柱浓缩、HPLC 分离和柱后衍生-荧光检测法测定了水果蔬菜中 8 种氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物的残留量<sup>[12]</sup>，采用加标法(添加的浓度水平为 0.10mg•kg<sup>-1</sup>~0.50mg•kg<sup>-1</sup>)测定了氨基甲酸酯杀虫剂及其代谢物的平均回收率为 70%~120%，相对标准偏差(RSD)小于 20%，检出限为 0.0042 mg•kg<sup>-1</sup>~0.0106mg•kg<sup>-1</sup>。

### 固相微萃取法在食品农药残留分析中的应用

固相微萃取法(SPME)实际上是 SPE 的微型化。1989 年由加拿大的 Pawlidzyn 提出，1990 年设计出 SPME 装置<sup>[13]</sup>，最初应用于水中挥发性化合物的提取分析，1994 年 SPME 被应用于农药残留分析。SPME 是利用农药残留目标物在固定相和萃取相之间的非均相平衡过程，使目标物扩散和吸附到石英纤维表面的固定相涂层，待达到化学平衡后，再对吸附在石英纤维表面的固定相涂层中的目标物进行分离与分析。

SPME 与 GC 联用方法适用于分析挥发性有机物，通过热解吸使目标物与纤维表面的固定相涂层分离。对于难挥发的有机物可采用 SPME 与 HPLC 联用方法，通过溶剂解析作用实现分离与分析目的。

SPME 的萃取模式可分为三种<sup>[14]</sup>：直接法，即将石英纤维表面的固定相涂层暴露于试样中，适用于半挥发性的气体和液体试样的提取；顶空法，即将石英纤维表面的固定相涂层放置于试样顶空中，适用于挥发性固体或废水试样的提取；膜方法，即将石英纤维表面的固定相涂层置于经过微波萃取或膜处理过的试样溶液中，适用于难挥发的复杂试样提取。SPME 技术存在两



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库